

Best Available Copy

Best Available Copy ~~RECORDING FILE LABEL~~

תְּמִימָה, קְלֹותָה, תְּמִימָה, וְתְּמִימָה
תְּמִימָה, תְּמִימָה, תְּמִימָה, וְתְּמִימָה

11-222739 507, 34, 1980 3172 of 110
RELEASABLE PAPER FOR TWO COLOR THERMAL RECORDING TYPE LABEL

Digitized by srujanika@gmail.com

WILLIAMSON, MAR. 23, 1905

2004-08-19 21:20:00

THE EVIDENCE FOR THE EXISTENCE OF GOD IN THE BIBLE AND THE QUR'AN

Digitized by Google

1950 1951 1952 1953 1954 1955 1956 1957 1958 1959 1960

2011-02-21, 04:21, 0:10, B2ZB, 002, B2ZB 25:00, B41H 0:10, 003, 0:02

ט' ט' ט' ט'

PURPOSE, TO ENHANCE COLOR SEPARATION PROPERTIES AND STABILITY WITH TIME, BY A METHOD WHICH IS IN TWO THERMAL COLOR FORMING LAYER REQUIRING DIFFERENT QUANTITIES OF THERMAL ENERGY FOR COLOR FORMING AND CAPABLE OF FORMING COLORS WITH DIFFERENT TONES ARE PROVIDED ON ONE SIDE OF A BASE, AND A RELEASEABLE PAPER IS PROVIDED ON THE OTHER SIDE OF THE BASE THROUGH AN ADHESIVE LAYER.

01-222709 OCT. 3, 1986 L3:75 OF 110
RELEASABLE PAPER FOR TWO COLOR THERMAL RECORDING TYPE LABEL

CONSTITUTION: THE FIRST AND SECOND THERMAL COLOR FORMING LAYERS REQUIRING DIFFERENT QUANTITIES OF THERMAL ENERGY FOR COLOR FORMING AND CAPABLE OF FORMING COLORS WITH DIFFERENT TONES ARE PROVIDED ON ONE SIDE OF THE BASE, WITH THE LAYER REQUIRING A SMALLER QUANTITY OF THERMAL ENERGY FOR COLOR FORMING PROVIDED AS THE UPPER LAYER. IN ADDITION, THE RELEASEABLE PAPER IS PROVIDED ON THE OTHER SIDE OF THE BASE THROUGH THE ADHESIVE LAYER TO PRODUCE THE RELEASEABLE PAPER FOR A TWO-COLOR THERMAL RECORDING TYPE LABEL. IN THIS CASE, THE SECOND THERMAL COLOR FORMING LAYER COMPRIMES A DECOLORIZING AGENT CONSISTING OF AT LEAST ONE SELECTED FROM THE GROUP CONSISTING OF A PIPERAZINE DERIVATIVE OF FORMULA I, II OR IV, A DI-SUBST. AMIDE COMPOUND OF A DIBASIC CARBOXYLIC ACID OF FORMULA III AND A TERTIARY AMINE COMPOUND HAVING AT LEAST THREE AMIDE GROUPS IN ITS MOLECULE OR HAVING AT LEAST TWO AMIDE GROUPS AND AT LEAST ONE.

⑪ 公開特許公報 (A) 昭61-222789

⑨ Int.Cl. 1	識別記号	序内整理番号	⑩ 公開 昭和61年(1986)10月3日
B 41 M 5/18		D-7447-2H	
B 32 B 7/02	105	6617-4F	
29/00		6762-4F	
B 41 M 5/18	101	7447-2H	
G 09 F 3/02		Z-6810-5C	審査請求 未請求 発明の数 1 (全18頁)

⑪ 発明の名称 2色感熱記録型ラベル用剥離紙

⑫ 特願 昭60-64894

⑬ 出願 昭60(1985)3月28日

⑭ 発明者 飯山清高 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

⑮ 発明者 稲葉憲彦 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

⑯ 出願人 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号

⑰ 代理人 弁理士 池浦敏明

明 謬 書

1. 発明の名称

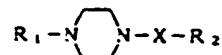
2色感熱記録型ラベル用剥離紙

2. 特許請求の範囲

(1) 支持体の一方の面にそれぞれ発色熱エネルギーが異なり、かつ異った色調に発色する第1及び第2の感熱発色層を発色熱エネルギーの小さい方が上層となるように重ねて形成し、支持体の他方の面に粘着層を介して剥離紙を設け、前記2つの感熱発色層のうち少なくとも上層を形成する第2感熱発色層を塩基性ロイコ染料と顔色剤とからなる発色系を用いて構成すると共に、前記第2感熱発色層の発色系に対する消色剤として、(イ)下記一般式(I)、(ロ)又は(ハ)で表わされるビペラジン誘導体、(ロ)下記一般式(ハ)で表わされる二価カルボン酸のジ置換アミド化合物、及び(ハ)分子中に3個以上のアミド基を有するか又は2個以上のアミド基と1個以上の第3級アミン基を有する化合物の中から選ばれる少なくとも1種を、第2感熱発色層の発色系

に消色作用し得る位置に存在させることを特徴とする2色感熱記録型ラベル用剥離紙。

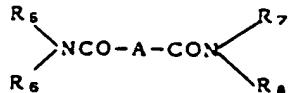
一般式(I) :



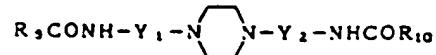
一般式(ロ) :



一般式(ハ) :



一般式(ハ) :



(前記一般式(I)、(ロ)、(ハ)及び(ハ)中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉及びR₁₀は置換基を有していてもよいアルキル、シクロアルキル、アリール又はアルアルキルであり、R₅とR₆及びR₇とR₈の末端は、互いに結合して

層状構造をとってもよく、Aはニ古の脂肪族又は芳香族基を示し、X、Y₁及びY₂はカルボニル又はスルホニルであり、Y₃及びY₄はアルキレンであり、前記ビペラジン環には置換基が結合していてもよい。)

3. 発明の詳細な説明

〔技術分野〕

本発明はロイコ染料と顔色剤との間の発色反応を利用した2色感熱記録型ラベル用薄膜紙に関するものである。

〔従来技術〕

感熱記録材料は、加熱によって発色画像を形成しうる感熱発色層を紙などの支持体上に設けたものであって、その加熱にはサーマルヘッドを備えたサーマルプリンターなどが広く用いられている。こうした従来の感熱記録材料としては、感熱発色層中にラクトン環、ラクタム環、スピロビラン環などを有する無色又は淡色のロイコ染料(発色主剤)と、加熱時にこのロイコ染料と反応して発色させる顔色剤(発色助剤)とを含有するものが色

調が鮮明であり、しかもカブリ現象が少ないと多くの利用されている。

ところで、感熱記録材料は加熱するだけで容易に発色画像が得られるため図書、文書などの複写に用いられるばかりでなく、電子計算機、ファクシミリ、テレックスなどの各種情報及び計測機の出力記録等の分野で活用されている。近年は、2色発色感熱記録材料に対する用途も甚大しつつあり、ラベル、券紙、回数券、タック紙、ビデオプリンター等にも利用されてきている。従来、感熱記録は、レコーダーに対するものを除けば、黒又は青の單色記録が殆んどであったが、記録の用途によっては、部分的に異なる色に発色させることができれば、それは当然望ましいことであり、市場ニーズとしても大きなものである。

従来より、2色記録をしようとする試みはなされ、多種の方法及び材料が検索されてきている。多色発色感熱記録紙は、一般に支持体上に、異なる発色エネルギーで異なる色調に発色する2種の高層及び低温発色層を重ねて形成したもので

あって、大別すると以下の2種類に分けられる。その1つは、高温発色層を発色させる場合に低温発色層の色調と混色して低温発色層の発色色調とは異なる色調を得るものであり、他の1つは、高温発色層を発色させる場合に低温発色層を消色する消色剤を用いて低温発色層の発色色調の混色のない高温発色層の発色色調のみを得るものである。これらの具体例として、前者のものは、特公昭49-69号公報、特公昭49-4342号、特公昭49-27708号公報、特開昭48-86543号公報、特開昭49-65239号公報等に記載され、また後者のものは、特公昭50-17865号公報、特公昭50-17866号公報、特公昭51-29024号公報、特公昭51-87542号公報、特公昭54-36864号公報、特公昭55-36519号公報等にそれぞれ開示されている。

しかしながら、前者の多色発色感熱記録紙の場合には、高温発色の際、低温発色層の色調と混色させるのに具体的に実現しうる発色色調が赤-黒、青-黒等のように高温発色色調が遮蔽力のある系に限られるという欠点がある。一方、後者の多

色発色感熱記録紙の場合には、発色色調の組合せは自由に選べるが、高温発色の際、低温発色層を消色させなければならず、そのための消色剤として各種の材料が提供されているが、満足のいくものは今の所見当らない。例えば、特公昭51-19992号公報には、アセトアミド、ステアロアミド、フタロニトリル、 α -ニトロアニリン、 β -ナフチルアミン等が開示されているが、これらのもののうち、ステアロアミド、フタロニトリルは一般に増感用として用いられるものであり、消色作用は幾々たるものである。また α -ニトロアニリン、 β -ナフチルアミンは幾分の消色効果を示すものの、非常に分解性が大きく、すぐに黄変するだけでなく、水溶性も大きいため、低温発色画像までもすぐ消色してしまうし、皮膚刺激性等の毒性もあり、実用的な材料とは言えない。特公昭54-36864号公報には、アミン誘導体の第4級アンモニウム塩が検索されているが、アミン誘導体の第4級アンモニウム塩は水溶性が大きく、画像の保存安定性に劣り、実用的とは言えなく、また、アミン誘導

を気中又は熱に対し安定であること、毒性が少ないこと等が挙げられる。

感熱記録型耐熱ラベルは、主にバーコード用としてPOSシステムに広く応用されており、最近では食品関連分野、郵便物などの配達システム分野、倉庫等の自動搬送システム分野等に適用されつつある。感熱式のバーコードは、あらかじめ印刷されたバーコードに比べ、コードを四度に自由に選べるという特徴があり、又、コンピューターシステムで同時に、管理できるという特徴を有している。最近では、ラベルの文字等の一部を黒と異なる色で発色させて訂正点等を目立たせたり、異なる色調を読み取り時に識別して読み取る等の手法も考案られており、これに対応できる感熱記録型ラベル用耐熱紙が望まれている。

従来の2色感熱記録型ラベルでは、第1の発色系の濃度が甚く、また第2の発色系が指紋発色したり、可塑剤による発色がみられるという欠点を有する。第1の発色系の濃度をあげると、逆に第2の発色系を発色させる際、第1の発色系の消色が不

十分で混色となるという問題が生じ実用的とは言い難いものである。

(目的)

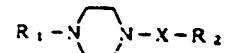
従って、本発明の目的は、十分な消色効果を有し、2色の色分離性が良く、高温発色画像に偏色を生じず、かつ経時安定性にすぐれた2色感熱記録型ラベル用耐熱紙を提供することにある。

(構成)

本発明によれば、支持体の一方の面にそれぞれ発色熱エネルギーが異なり、かつ異った色調に発色する第1及び第2の感熱発色層を発色熱エネルギーの小さい方が上層となるように重ねて形成し、支持体の他方の面に粘着層を介して耐熱紙を設け、前記2つの感熱発色層のうち少なくとも上層を形成する第2感熱発色層を酸性ロイコ染料と固色剤とからなる発色系を用いて構成すると共に、前記第2感熱発色層の発色系に対する消色剤として、(イ)下記一般式(I)、(II)又は(N)で表わされるビペラジン誘導体、(ロ)下記一般式(IV)で表わされるニケルボン酸のジ置換アミド化合物、及び

(ハ)分子中に3個以上のアミド基を有するか又は2個以上のアミド基と1個以上の第3級アミン基を有する化合物の中から選ばれる少なくとも1種を、第2感熱発色層の発色系に消色作用し得る位置に存在させることを特徴とする2色感熱記録型ラベル用耐熱紙が提供される。

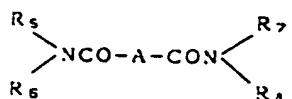
一般式(I)：



一般式(II)：



一般式(IV)：



一般式(N)：



前記一般式(I)、(II)、(IV)及び(N)中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉及び

R_{10} は置換基を有していてもよいアルキル、シクロアルキル、アリールスはアルアルキルであり、 R_5 と R_6 及び R_7 と R_8 の末端は、互いに結合して環状構造をとってもよい。また、Aは二価の脂肪族基又は芳香族基を表わし、 X_1 、 X_2 及び X_3 はカルボニル又はスルホニルであり、 Y_1 及び Y_2 はアルキレンを表わす。前記 R_1 ～ R_{10} で表わされるアルキルとしては、通常、炭素数1～18の直鎖又は分枝鎖のものが挙げられ、シクロアルキルとしては、シクロヘキシルが挙げられ、アリールとしては、フェニル、トリル、キシリル等が挙げられ、アルアルキルとしては、ベンジル、フェネチル等が挙げられる。これらの置換基は、さらに他の置換基を有することができ、このような置換基としては、例えば、アルキル、アリール、ハロゲン等の他、アルコキシ、アリールオキシ、アシル、アシルオキシ、アルコキシカルボニル、カルバモイル、アシルアミノ等を挙げることができる。また、一般式(I)、(II)及び(IV)におけるビペラジン環にも、アルキル、アリール、ハロゲン、アルコ

キシ、アリールオキシ、アシル、アシルオキシ、アルコキシカルボニル、カルバモイル、アシルアミノ等の置換基が1個又は2個以上結合されていてよい。

前記一般式(I)で表わされる化合物の具体的としては、例えば、以下のようなものが挙げられる。

N-メチル-N'-(フェニルアセチル)ビペラジン
N-プロピル-N'-(フェニルアセチル)ビペラジン、

N-プロピル-N'-(ベンゾイル)ビペラジン、
N-ブチル-N'-(ベンゾイル)ビペラジン、
N-シクロヘキシル-N'-(ベンゾイル)ビペラジン、

N-ヘキシル-N'-(ベンゾイル)ビペラジン、
N-ラウリル-N'-(ベンゾイル)ビペラジン、
N-ステアリル-N'-(ベンゾイル)ビペラジン、
N-フェニル-N'-(ベンゾイル)ビペラジン、
N-ベンジル-N'-(ベンゾイル)ビペラジン、
N-フェニル-N'-(シクロヘキシロイル)ビペラジン、

N-フェニル-N'-(アセチル)ビペラジン、
N-フェニル-N'-(ラウロイル)ビペラジン、
N-フェニル-N'-(p-メチルベンゾイル)ビペラジン、
N-フェニル-N'-(p-クロロベンゾイル)ビペラジン、
N-ベンゾイルアミノエチル-N'-(ベンゾイル)ビペラジン、
N-ベンゾイルアミノプロピル-N'-(ベンゾイル)ビペラジン、
N-ベンゾイルアミノブチル-N'-(ベンゾイル)ビペラジン、
N-ベンジルアミノプロピル-N'-(シクロヘキシル)ビペラジン、
N-シクロヘキシロイルアミノプロピル-N'-(シクロヘキシロイル)ビペラジン、
N-ベンゾイルアミノアミル-N'-(ベンゾイル)ビペラジン、
N-(p-クロロベンゾイルアミノアミル)-N'-(クロロベンゾイル)ビペラジン、

N-フェニル-N'-(ベンゼンスルホニル)ビペラジン、

N-ベンジル-N'-(ベンゼンスルホニル)ビペラジン、

N-メチル-N'-(ベンゼンスルホニル)ビペラジン、

N-プロピル-N'-(ベンゼンスルホニル)ビペラジン、

N-ブチル-N'-(ベンゼンスルホニル)ビペラジン、

N-ヘキシル-N'-(ベンゼンスルホニル)ビペラジン、

N-シクロヘキシル-N'-(ベンゼンスルホニル)ビペラジン、

N-ラウリル-N'-(ベンゼンスルホニル)ビペラジン、

N-ステアリル-N'-(ベンゼンスルホニル)ビペラジン、

N-フェニル-N'-(ブチルスルホニル)ビペラジン、

4-フェニル-4'-ラクリルスルホニルピペラジン。

4-フェニル-4'-ステアリルスルホニルピペラジン。

4-フェニル-4'-シクロヘキシルスルホニルピペラジン。

4-フェニル-4'-ベンジルスルホニルピペラジン。

4-フェニル-4'-(p-メチルベンゼンスルホニル)ピペラジン。

4-ブチル-4'-(p-メチルベンゼンスルホニル)ピペラジン。

4-ベンゾイルアミノプロピル-4'-ベンゼンスルホニルピペラジン。

4-ベンゾイルアミノプロピル-4'-p-メチルベンゼンスルホニルピペラジン。

4-ベンゾイルアミノエチル-4'-ベンゼンスルホニルピペラジン。

4-ベンゾイルアミノブチル-4'-ベンゼンスルホニルピペラジン。

ペラジン。

4,4'-(p-イソプロピルベンゼンスルホニル)ピペラジン。

4,4'-(p-クロロベンゼンスルホニル)ピペラジン。

4,4'-(o-クロロベンゼンスルホニル)ピペラジン。

4,4'-(o-クロロベンゼンスルホニル)ピペラジン。

4,4'-(p-ブロモベンゼンスルホニル)ピペラジン。

4,4'-(p-ブチルスルホニル)ピペラジン。

4,4'-(オクチルスルホニル)ピペラジン。

4,4'-(ラウリルスルホニル)ピペラジン。

4,4'-(ステアリルスルホニル)ピペラジン。

4,4'-(シクロヘキシルスルホニル)ピペラジン。

4,4'-(p-ラウリルベンゼンスルホニル)ピペラジン。

4-ベンゾイルアミノブチル-4'-ブタンスルホニルピペラジン。

4-ナフトイルアミノプロピル-4'-ベンゼンスルホニルピペラジン。

4-ベンゼンスルホニルアミノプロピル-4'-ベンゼンスルホニルピペラジン。

4-ブチロイルアミノプロピル-4'-ベンゾイルピペラジン。

4-ヘキシロイルアミノプロピル-4'-ベンゾイルピペラジン。

4-ラウロイルアミノプロピル-4'-ベンゾイルピペラジン。

4-ステアロイルアミノプロピル-4'-ベンゾイルピペラジン。

4-ステアロイルアミノプロピル-4'-ベンゼンスルホニルピペラジン等。

前記一般式(II)で表わされる化合物の具体例としては、例えば、以下のようないものが挙げられる。

4,4'-(p-イソプロピルベンゼンスルホニル)ピペラジン。

4,4'-(p-メチルベンゼンスルホニル)ピペラジン。

4,4'-(シクロヘキシルスルホニル)ピペラジン。

4-ブチルスルホニル-4'-ベンゼンスルホニルピペラジン。

4-オクチルスルホニル-4'-ベンゼンスルホニルピペラジン。

4-(p-イソプロピルベンゼンスルホニル)-4'-ベンゼンスルホニルピペラジン。

4-ラウロイル-4'-ブタンスルホニルピペラジン。

4-ラウロイル-4'-ブチロイルピペラジン。

4-ラウロイル-4'-オクチルベンゼンスルホニルピペラジン。

4-(o-クロロベンゼンゾイル)-4'-ベンゼンスルホニルピペラジン。

4-(o-メチルベンゼンゾイル)-4'-ベンゼンスルホニルピペラジン。

4,4'-(p-ブチロイル)ピペラジン。

4,4'-(p-ヘキシロイル)ピペラジン。

4,4' - ビス(4-オクチロイル)ビペラジン、
 4,4' - ビス(4-シラリーオクチロイル)ビペラジン、
 4,4' - ビス(4-ウリロイル)ビペラジン、
 4,4' - ビス(4-ステアロイル)ビペラジン、
 4,4' - ビス(4-バロイル)ビペラジン、
 4,4' - ビス(4-シクロヘキシロイル)ビペラジン、
 4,4' - ビス(4-メチルジクロヘキシロイル)ビペラジン、
 4,4' - ビス(4-メチルフェニルアセチル)ビペラジン、
 4,4' - ビス(フェニルアセチル)ビペラジン、
 4,4' - ビス(フェニルプロピオニル)ビペラジン、
 4,4' - ビス(ベンゾイル)ビペランジン、
 4,4' - ビス(フェノキシアセチル)ビペラジン、
 4,4' - ビス(4-クロロベンゾイル)ビペラジン、
 4,4' - ビス(2-フェノキシプロピオニル)ビペラジン、
 4,4' - ビス(4-クロロベンゾイル)ビペラジン、

4,4' - ビス(4-クロロベンゾイル)ビペラジン、
 4,4' - ビス(4-メチルベンゾイル)ビペラジン、
 4,4' - ビス(4-メチルベンゾイル)ビペラジン、
 4,4' - ビス(4-メチルベンゾイル)ビペラジン、
 4,4' - ビス(4-アセチロキシベンゾイル)ビペラジン、
 4,4' - ビス(4-ブチリロキシベンゾイル)ビペラジン、
 4,4' - ビス(4-フェニルベンゾイル)ビペラジン、
 4,4' - ビス(4-メトキシカルボニルベンゾイル)ビペラジン、
 4,4' - ビス(4-イソプロポキシカルボニルベンゾイル)ビペラジン、
 4,4' - ビス(4-オクタデシルカルバモイルベンゾイル)ビペラジン等。

前記一般式(Ⅲ)式中、 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 は置換又は未置換のアルキル、シクロアルキル、アリール又はアラルキルを表わし、 R_5 と R_6 又は R_7 と R_8 は、その末端がそれぞれ結合して環を用

成することもできる。前記アルキルとしては、通常、炭素数4～18の直鎖又は分枝鎖のものが挙げられ、シクロアルキルとしては、シクロヘキシリルが挙げられ、アリールとしては、フェニル、トリル、キシリル等が挙げられ、アルアルキルとしては、ベンジル、フェネチル等が挙げられる。これらの置換基は、さらに他の置換基を有することができ、このような置換基としては、例えば、アルキル、アリール、アルコキシ、アシル、ハロゲン等の他、ベンゾイルアミノ、アセチルアミノ等のアシルアミノ、アルコキシカルボニル、カルバモイル、アリールオキシ、アルアルキルオキシ等を挙げができる。Aは脂肪族基又は芳香族基であり、脂肪族基の場合、通常、置換又は未置換の炭素数1～8のアルキレンであり、芳香族基の場合、置換又は未置換のフェニレン、トリレン、キシリレン等のアリーレン等であり、この場合、置換基としては、前記したハロゲン、アシルアミノ、アルコキシカルボニル、カルバモイル、アリールオキシ、アルアルキルオキシ等が挙げられる。

前記脂肪族及び芳香族二価カルボン酸のジ置換アミド化合物の具体例としては、例えば、以下のものを示すことができる。

N,N,N',N' - テトラブチルコハク酸ジアミド、
N,N,N',N' - テトラオクチルコハク酸ジアミド、
N,N,N',N' - テトララウリルコハク酸ジアミド、
N,N,N',N' - テトラステアリルコハク酸ジアミド、
N,N,N',N' - テトラフェニルアジピン酸ジアミド、
N,N,N',N' - テトラ-*p*-ブチルフェニルアジピン酸ジアミド、
N,N,N',N' - テトラブチルアジピン酸ジアミド、
N,N,N',N' - テトラオクチルアジピン酸ジアミド、
N,N,N',N' - テトララウリルアジピン酸ジアミド、
N,N,N',N' - テトラステアリルアジピン酸ジアミド、
N,N - デシクロヘキシル-N,N - デシチルコハク

ク酸ジアミド、
N,N'-ジシクロヘキシル-N,N'-ジメチルグルタル酸ジアミド、
N,N'-ジシクロヘキシル-N,N'-ジメチルアジピン酸ジアミド、
N,N,N',N'-テトラシクロヘキシルアジピン酸ジアミド、
N,N'-ジメチル-N,N'-ジシクロヘキシルスペリン酸ジアミド、
N,N'-ジメチル-N,N'-ジシクロヘキシルセバシン酸ジアミド、
N,N'-ジメチル-N,N'-ジシクロヘキシルマロン酸ジアミド、
N,N,N',N'-テトラベンジルアジピン酸ジアミド、
アジポイルジビペリジン、
アジポイルジビペコリン、
アジポイル-ジ-ε-カプロラクタム、
アジポイルジ-ビロリドン、
アジポイルジビペリドン、

セバコイルジ-イ-カプロラクタム、
セバコイルジ-ビペリドン、
アジポイル-ジ-3-クロロ-イ-カプロラクタム、
サクシニル-ジ-3-クロロ-イ-カプロラクタム等。

N,N' - テレフタロイルビスピペリジン、
N,N' - イソフタロイルビスピペリジン、
N,N' - フタロイルビスピペリジン、
N,N' - テレフタコイルビスマルホリン、
N,N' - イソフタロイルビスマルホリン、
N,N' - フタロイルビスマルホリン、
N,N' - テレフタロイルビス-4-メチルビペラジン、
N,N' - イソフタロイルビス-4-メチルビペラジン、
N,N' - フタロイルビス-4-メチルビペラジン、
N,N' - テレフタロイルビス-4-フェニルビペラジン、
N,N' - イソフタロイルビス-4-フェニルビペラジン、

ラジン、
N,N' - フタロイルビス-4-フェニルビペラジン、
N,N' - テレフタロイルビス-4-プロピルビペラジン、
N,N' - イソフタロイルビス-4-プロピルビペラジン、
N,N' - フタロイル-4-プロピルビペラジン、
N,N' - テレフタロイルビスカプロラクタム、
N,N' - イソフタロイルビスカプロラクタム、
N,N' - フタロイルビスカプロラクタム、
N,N' - テレフタロイルビス-3-クロロカプロラクタム、
N,N' - イソフタロイルビス-3-クロロカプロラクタム、
N,N' - フタロイルビス-3-クロロカプルラクタム、
N,N' - テレフタロルビスバレロラクタム、
N,N' - イソフタロイルビスバレルラクタム、
N,N' - フタロイルビスバレロラクタム、

N,N' - テレフタロイルビスピロリジン。
 N,N' - イソフタロイルビスピロリジン。
 N,N' - フタロイルビスピロリジン。
 N,N' - テレフタロイルビスージエチルアミン。
 N,N' - イソフタロイルビスージエチルアミン。
 N,N' - フタロイルビスージエチルアミン。
 N,N' - テレフタロイルビスージプロピルアミン。
 N,N' - イソフタロイルビスージプロピルアミン。
 N,N' - テレフタロイルビスージブチルアミン。
 N,N' - イソフタロイルビスージブチルアミン。
 N,N' - テレフタロイルビスーシクロヘキシル-
 メチルアミン。
 N,N' - イソフタロイルビスシクロヘキシル-
 メチルアミン。
 N,N' - テレフタロイルビスージシクロヘキシル-
 アミン
 N,N' - イソフタロイルビスージシクロヘキシル-
 アミン。

N,N' - テレフタロイルビス-ジベンジルアミン、
 N,N' - イソフタロイルビス-ジベンジルアミン、
 N,N' - テレフタロイルビス-ジオクチルアミン、
 N,N' - イソフタロイルビス-ジオクチルアミン、
 N,N' - テレフタロイルビス-ジエトキシプロピルアミン、
 N,N' - テレフタロイルビス-4-クロロプロチルアミン、
 N,N' - テレフタロイルビス-ジベンゾイルアミノエチルアミン、
 N,N' - イソフタロイルビス-ジベンゾイルアミノエチルアミン、
 N,N' - テレフタロイルビス-ベンゾイルアミノプロピルアミン、
 N,N' - イソフタロイルビス-ベンゾイルアミノプロピルアミン、
 N,N' - イソフタロイルビス(3,5-ジメチルビペリジン)、
 N,N' - テレフタロイルビス(4-メチルビペリジン)、
 N,N' - イソフタロイルビス(3-メチルビペリジン)、
 N,N' - テレフタロイルビス(2,6-ジメチルビペリジン)、
 N,N' - イソフタロイルビス(4-メチルビペリジン)、
 N,N' - フタロイルビス(4-メチルビペリジン)、
 N,N' - イソフタロイルビス(2-メチルビペリジン)、
 N,N' - イソフタロイルビス(2,6-ジメチルビペリジン)、
 N,N' - フタロイルビス(2,6-ジメチルビペリジン)、
 N,N' - イソフタロイルビス(2-メチルビペリジン)、
 N,N' - テレフタロイルビス(4-ベンジルビペリジン)、
 N,N' - イソフタロイルビス(4-ベンジルビペリジン)、
 N,N' - フタロイルビス(4-ベンジルビペリジン)、
 N,N' - テレフタロイルビス(4-メトキシカルボニルビペリジン)、
 N,N' - イソフタロイルビス(4-メトキシカルボニルビペリジン)、
 N,N' - テレフタロイルビス(4-エチルビペリジン)、
 N,N' - イソフタロイルビス(4-プロピルビペリジン)、
 N,N' - テレフタロイルビス(4-ブチルビペリジン)、
 N,N' - イソフタロイルビス(4-エチルビペリジン)、
 N,N' - イソフタロイルビス(4-ノルマルプロピルビペリジン)、
 N,N' - イソフタロイルビス(4-ブチルビペリジン)。

ボニルビペリジン)、
 N,N' - テレフタロイルビス(2-メトキシカルボニルビペリジン)、
 N,N' - イソフタロイルビス(2-メトキシカルボニルビペリジン)、
 N,N' - フタロイルビス(2-メトキシカルボニルビペリジン)、
 N,N' - テレフタロイルビス(4-エチルビペリジン)、
 N,N' - イソフタロイルビス(4-プロピルビペリジン)、
 N,N' - テレフタロイルビス(4-ブチルビペリジン)、
 N,N' - イソフタロイルビス(4-エチルビペリジン)、
 N,N' - イソフタロイルビス(4-ノルマルプロピルビペリジン)、
 N,N' - イソフタロイルビス(4-ブチルビペリジン)。

N,N' - イソフタロイルビス(4-ブチルビペリジン)。

N,N' - フタロイルビス(4-エチルビペリジン)。

N,N' - フタロイルビス(4-プロピルビペリジン)。

N,N' - フタロイルビス(4-ブチルビペリジン)。

N,N' - テレフタロイルビス(3-ヒドロキシメチルビペリジン)。

N,N' - イソフタロイルビス(3-ヒドロキシメチルビペリジン)。

N,N' - フタロイルビス(3-ヒドロキシメチルビペリジン)。

N,N' - テレフタロイルビス(5-エチル-2-メチルビペリジン)。

N,N' - イソフタロイルビス(5-エチル-2-メチルビペリジン)。

N,N' - フタロイルビス(5-エチル-2-メチルビペリジン)。

N,N' - テレフタロイルビス(N-エチル-N'-シクロヘキシルアミン)。

N,N' - テレフタロイルビス(4-エチロキシエチルビペリジン)。

N,N' - イソフタロイルビス(4-エチロキシエチルビペリジン)。

N,N' - テレフタロイルビス(2-メトキシエチルビペリジン)。

N,N' - イソフタロイルビス(2-メトキシエチルビペリジン)。

N,N' - テレフタロイルビス(4-メトキシエチルビペリジン)。

N,N' - (イソフタロイルビス(4-メトキシエチルビペリジン)。

N,N' - テレフタロイルビス(4-フェニルビペリジン)。

N,N' - イソフタロイルビス(4-フェニルビペリジン)。

N,N' - フタロイルビス(4-フェニルビペリジン)。

N,N' - テレフタロイルビス(4-フェニルプロピルビペリジン)。

N,N' - イソフタロイルビス(N-ニチル-N'-シクロヘキシルアミン)。

N,N' - フタロイルビス(N-エチル-N'-シクロヘキシルアミン)。

N,N' - テレフタロイルビス(N-プロピル-N'-シクロヘキシルアミン)。

N,N' - イソフタロイルビス(N-プロピル-N'-シクロヘキシルアミン)。

N,N' - フタロイルビス(N-プロピル-N'-シクロヘキシルアミン)。

N,N' - テレフタロイルビス(N-ブチル-N'-シクロヘキシルアミン)。

N,N' - イソフタロイルビス(N-ブチル-N'-シクロヘキシルアミン)。

N,N' - フタロイルビス(N-ブチル-N'-シクロヘキシルアミン)。

N,N' - テレフタロイルビス(4-エチロキシメチルビペリジン)。

N,N' - イソフタロイルビス(4-エチロキシメチルビペリジン)。

N,N' - イソフタロイルビス(4-フェニルプロピルビペリジン)。

N,N' - フタロイルビス(4-フェニルプロピルビペリジン)等。

前記一般式(N)中、R₂及びR₁₀は置換基を有していてもよいアルキル、シクロアルキル、アリール又はアルアルキルを表わす。前記アルキルとしては、通常、炭素数1~18の直鎖又は分枝鎖のものが挙げられ、シクロアルキルとしては、シクロヘキシルが挙げられ、アリールとしては、フェニル、トリル、キシリル等が挙げられる。アルアルキルとしては、ベンジル、フェネチル等が挙げられる。これらの置換基はさらに他の置換基を有することができ、このような置換基としては、アルキル、アリール、ハロゲンの他、アルコキシ、アリールオキシ、アルアルキルオキシ、アシル、アシルオキシ、アルコキシカルボニル、カルバモイル、アシルアミノ等の置換基が挙げられる。Y₁及びY₂は、直鎖又は分枝鎖の炭素数1~18のアルキレン基である。

前記一般式(IV)で表わされる化合物の具体例としては、例えば、以下のようなものが挙げられる。

N,N'-ビス(ベンゾイルアミノエチル)ビペラジン、
 N,N'-ビス(ベンゾイルアミノプロピル)ビペラジン、
 N,N'-ビス(ベンゾイルアミノブチル)ビペラジン、
 N,N'-ビス(シクロヘキシルアミノプロピル)ビペラジン、
 N,N'-ビス(ヘキシロイルアミノプロピル)ビペラジン、
 N-ベンゾイルアミノプロピル-N'-シクロヘキシルアミノエチルビペラジン、
 N-ベンゾイルアミノプロピル-N'-ベンゾイルアミノブチルビペラジン、
 N-(P-クロロベンゾイルアミノアミル)-N'-ベンゾイルアミノプロピルビペラジン、
 N-シクロヘキシロイルアミノプロピル-N'-シクロヘキシロイルアミノブチルビペラジン、

N-ナフトイルアミノプロピル-N'-ベンゾイルアミノプロピルビペラジン、
 N-ブチロイルアミノプロピル-N'-ベンゾイルアミノプロピルビペラジン、
 N-ラウロイルアミノプロピル-N'-ベンゾイルアミノプロピルビペラジン、
 N-ステアロイルアミノプロピル-N'-ベンゾイルアミノプロピルビペラジン、
 N-ブチロイルアミノプロピル-N'-シクロヘキシロイルアミノブチルビペラジン、
 N-ナフトイルアミノプロピル-N'-ラウロイルアミノプロピルビペラジン、
 N-ナフトイルアミノプロピル-N'-ステアロイルアミノプロピルビペラジン等。

また、前記分子中に3個以上のアミノ基を有するか又は2個以上のアミド基と1個以上の第3級アミノ基を有する化合物の具体例としては、例えば、以下のものが挙げられる。

N,N',N'-トリベンゾイル-ジエチレントリアミン、

N,N',N"-テトラベンゾイル-トリエチレンテトラミン、
 1,7-ジベンゾイル-4-メチル-ジエチレントリアミン、
 1,9-ジベンゾイル-5-メチル-ジプロピレントリアミン、
 1,7-ジ-α-ナフトイル-4-メチル-ジエチルトリアミン、
 1,7-ジ-α-ナフトイル-4-シクロヘキシル-ジエチレントリアミン、
 N,N',N"-トリビバロイル-ジエチレントリアミン、
 N,N',N",N"-テトラアセチル-トリエチレンテトラミン、
 N,N',N",N"-テトラシクロヘキシロイル-トリエチレンテトラミン、
 エチレンジアミン4酢酸テトラアニド、
 エチレンジアミン4酢酸テトラシクロヘキシル

アミド、
 エチレンジアミン4酢酸テトラ-2-エチルヘキシルアミド、
 エチレンジアミン4酢酸テトララウリルアミド、
 エチレンジアミン4酢酸テトラステアリルアミド、
 エチレンジアミン4酢酸テラビペリジド、
 エチレンジアミン4酢酸テトラ-1-カブロラクタミド等。

本発明で用いる前記消色剤は、単独又は2種以上の混合物の形で用いられ、これらのものは通常白色で、空気中で安定な固体であり、本発明の場合、80℃以上、好ましくは120-250℃の範囲の融点を持つものが好ましく使用される。

本発明で用いる前記消色剤は、高熱エネルギーで第1感熱発色層を発色させるに用い、前記第2感熱発色層の発色系を消色し得る位置に存在さればよく、一般には、第2感熱発色層と第1感熱発色層との間に中間層(消色剤層)を設け、この中間層に含有させるか、あるいは第1感熱発色層に含有

させることができる。

本発明において、第2感熱発色層に用いる発色剤は、低エネルギー加熱で安定な画像を形成し、高エネルギー加熱で消色剤で速やかに消色されやすいものであればよく、本発明の場合、塩基性ロイコ染料が用いられる。第1感熱発色層に用いられる発色剤は消色剤によって消色されにくいものであればよく、従って、この第1感熱発色層に用いられる発色剤は、ロイコ染料に限らず、従来公知の他の感熱発色系のものも用いられる。

本発明の2色発色感熱記録材料は、地肌白色度が高く、経時でもその白色度は維持される上、低温発色画像濃度が高く、その画像濃度は経時でも維持される。高温発色画像は褪色のない鮮明なもので、初期及び経時でも安定なものである。本発明の2色発色感熱記録材料では、必要に応じ、消色剤層と第1感熱発色層との間、消色剤層と第2感熱発色層との間、又は消色剤を含む第1感熱発色層と第2感熱発色層との間に中間層、例えば熱可融性物質や、水溶性樹脂、ラテックス樹脂及び/

又は填料等を含む層を設けてもよいし、また第2感熱発色層の上に保護層を1層又は多層の形で設けてもよい。さらに、本発明では、支持体の裏面に接着層を介して、耐熱紙が設けられる。

本発明の第2感熱発色層に用いられる塩基性ロイコ染料は、単独又は2種以上混合して適用されるが、このような塩基性ロイコ染料としては、この種の感熱材料に適用されているもの、例えば、トリフェニルメタン系、フルオラン系、フニノチアジン系、オーラミン系、スピロビラン系等の染料のロイコ化合物が好ましく用いられる。このような塩基性ロイコ染料の具体例としては、例えば以下に示すようなものが挙げられる。

3,3-ビス(*p*-ジメチルアミノフェニル)-6-フタリド、

3,3-ビス(*p*-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(別名クリスタルバイオレットラクトン)、

3,3-ビス(*p*-ジメチルアミノフェニル)-6-ジエチルアミノフタリド、

3,3-ビス(*p*-ジメチルアミノフェニル)-6-クロルフタリド、

3,3-ビス(*p*-ジブチルアミノフェニル)フタリド、

3-シクロヘキシルアミノ-6-クロルフルオラン、

3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-メチルフルオラン、

3-ジメチルアミノ-5,7-ジメチルフルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-メチルフルオラン、

3-ジエチルアミノ-7,8-ベンズフルオラン、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロルフルオラン、

3-(*N*-*p*-トリル-*N*-エチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-ビロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

2-(*N*-(3'-トリフルオルメチルフェニル)アミノ)-5-ジエチルアミノフルオラン、

2-(3,6-ビス(ジエチルアミノ)-9-(*o*-クロルアニリノ)キサンチル安息香酸ラクタム)、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(*o*-トリクロロメチルアニリノ)フルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-(*o*-クロルアニリノ)フルオラン、

3-ジブチルアミノ-7-(*o*-クロルアニリノ)フルオラン、

3-ジブチルアミノ-7-(*o*-フルオロアニリノ)フルオラン、

3-*N*-メチル-*N*-アミルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-*N*-メチル-*N*-シクロヘキシルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-(*N*-イソアシル-*N*-エチル)アミノ-7-(*o*-クロロアニリノ)フルオラン、

3-(*N*-ヘキシル-*N*-メチル)アミノ-7-(*o*-クロロアニリノ)フルオラン

3-(N,N-ジエチルアミノ)-5-メチル-7-(N-ベンジルアミノ)フルオラン、
 ベンゾイルロイコメチレンブルー、
 6'-クロロ-8'-メトキシ-ベンゾインドリノ-ピリロスピラン、
 6'-ブロモ-3'-メトキシ-ベンゾインドリノ-ピリロスピラン、
 3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-クロルフェニル)フタリド、
 3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-ニトロフェニル)フタリド、
 3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジエチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-メチルフェニル)フタリド、
 3-(2'-メトキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-ヒドロキシ-4'-クロル-5'-メチルフェニル)フタリド、
 3-モルホリノ-7-(N-ブロビル-トリフルオ

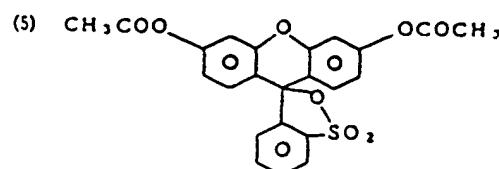
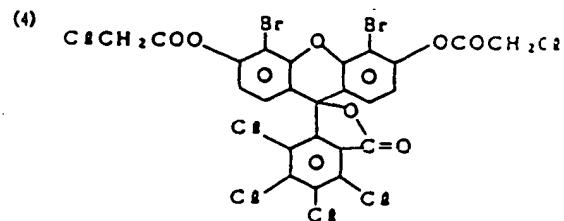
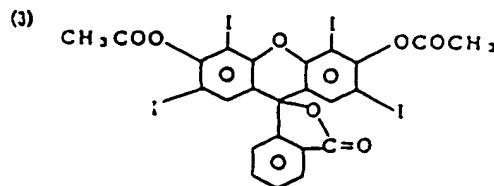
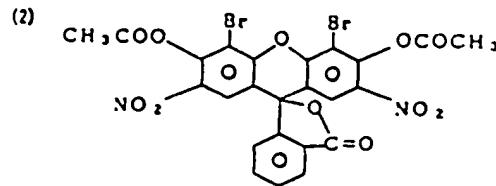
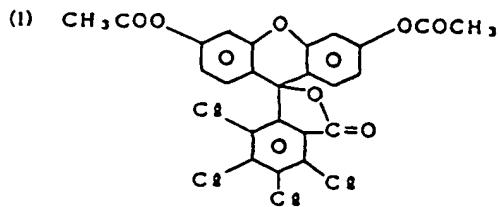
ロメチルアニリノ)フルオラン、
 3-ビロリジノ-7-トリフルオロメチルアニリノフルオラン、
 3-ジエチルアミノ-5-クロロ-7-(N-ベンジル-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、
 3-ビロリジノ-7-(ジ-p-クロルフェニル)メチルアミノフルオラン、
 3-ジエチルアミノ-5-クロル-7-(α-フェニルエチルアミノ)フルオラン、
 3-(N-エチル-p-トルイジノ)-7-(α-フェニルエチルアミノ)フルオラン、
 3-ジエチルアミノ-7-(o-メトキシカルボニルフェニルアミノ)フルオラン、
 3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-(α-フェニルエチルアミノ)フルオラン、
 3-ジエチルアミノ-7-ビペリジノフルオラン、
 2-クロロ-3-(N-メチルトルイジノ)-7-(p-ブチルアニリノ)フルオラン、
 3-(N-ベンジル-N-シクロヘキシルアミノ)-5,6-ベンゾ-7-α-ナフチルアミノ-4'-

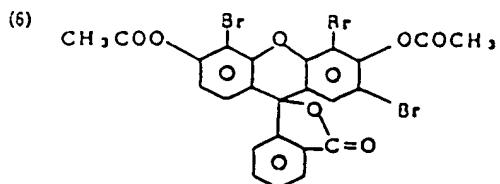
プロモフルオラン、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-メチチジノ-4',5'-ベンゾフルオラン等。

本発明において、高温発色層に含有させる好ましい塩基性ロイコ染料の具体例としては、例えば、3-ジエチルアミノ-7-クロルフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロルフルオラン、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロルフルオラン、3-ジエチルアミノベンゾ(α)フルオラン等が挙げられる。

本発明においては、高温発色層を形成する第1感熱発色層には、酸性ロイコ染料、例えば、下記に示す如きアシル化したラクトン型又はサルトン型のロイコ染料を含有させることができる。





前記した塩基性ロイコ染料と熱時反応して発色させうる顔色剤としては、例えば、以下のようなものが挙げられる。

N,N'-ジフェニルチオ尿素、N-*p*-エチルフェニル-*N'*-フェニルチオ尿素、N-*p*-ブチルフェニル-*N'*-フェニルチオ尿素、N,N'-ジ-*o*-クロロフェニルチオ尿素、N,N'-ジ-*p*-クロロフェニルチオ尿素、N,N'-ジ-*o*-トリフルオロメチルフェニルチオ尿素、N,N'-ジ-*o*-メチルフェニルチオ尿素、4,4'-イソプロピリデンジフェノール、4,4'-イソプロピリデンビス(2,6-ジブロモフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2,6-ジクロロフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2-メチルフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2,6-ジメチルフェノール)、
-クロルベンジル、*p*-ヒドロキシ安息香酸-*o*-メチルベンジル、*p*-ヒドロキシ安息香酸-*o*-オクチル、安息香酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸、4-ヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-クロロジフェニルスルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、*o*-スルホフタルイミド、5-イソプロピル-*o*-スルホフタルイミド、5-ターシャリーブチル-*o*-スルホフタルイミド、5-オクチル-*o*-スルホフタルイミド等。

本発明において、第1感熱発色層における発色系は特に制約されず、前記したようなロイコ系の他、以下に示すような種々のものを用いることができる。

(イ) ステアリン酸第2鉄、ミリスチレン酸第2鉄のような長鎖脂肪族鉄塩と没食子酸、サリチル酸アンモニウムのようなフェノール酸との組合せ。
(ロ) 脂酸、ステアリン酸、パルミチン酸などのニッケル、コバルト、鉻、銅、鉄、水銀、銀塩の

エノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2-*tert*-ブチルフェノール)、4,4'-*sec*-ブチリデンジフェノール、4,4'-シクロヘキシリデンビスフェノール、4,4'-シクロヘキシリデンビス(2-メチルフェノール)、4-*tert*-ブチルフェノール、4-フェニルフェノール、4-ヒドロキシジフェノキシド、 α -ナフトール、 β -ナフトール、3,5-キシレノール、チモール、メチル-4-ヒドロキシベンゾエート、4-ヒドロキシアセトフェノン、ノボラツク型フェノール樹脂、2,2'-チオビス(4,6-ジクロロフェノール)、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、ビロガロール、フロログリシン、フロログリシンカルボン酸、4-*tert*-オクチルカテコール、2,2'-メチレンビス(4-クロロフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、2,2'-ジヒドロキシジフェニル、*p*-ヒドロキシ安息香酸エチル、*p*-ヒドロキシ安息香酸プロピル、*p*-ヒドロキシ安息香酸ブチル、*p*-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、*p*-ヒドロキシ安息香酸-

のような有機酸塩金属塩と、硬化カルシウム、硬化ストロンチウム、硬化カリウムのようなアルカリ土類金属硬化物との組合せ、又は前記有機酸塩金属塩と、S-ジフェニルカルバジド、ジフェニルカルバゾンのような有機キレート剤との組合せ。

(ハ) 銀、鉛、水銀、トリウムの酸性塩のような重金属酸塩と、Na-テトラチオネート、チオ尿酸ソーダ、チオ尿素のような硫黄化合物との組合せ。

(ニ) ステアリン酸第2鉄のような脂肪酸第2鉄塩と、3,4-ジヒドロキシテトラフェニルメタンのような芳香族ポリヒドロキシ化合物との組合せ。

(ホ) 薄酸銀、薄酸水銀のような有機貴金属塩と、ポリヒドロキシアルコール、グリセリン、グリコールのような有機ポリヒドロキシ化合物との組合せ。

(ヘ) ベヘン酸銀、ステアリン酸銀のような有機金属塩とプロトカテキン酸、スピロインダン、ハイドロキノンのような芳香族有機酸元剤との組合せ。

(ト) ベラルゴン酸第2鉄、ラウリン酸第2鉄のよ

うな脂肪族第2鉄塩と、チオマシンカルバミドやイソチオセシルカルバミド誘導体との組合せ。

(チ) カブロン酸鉄、ペラルゴン酸鉄、ベヘン酸鉄のような有機酸鉄塩と、エチレンチオ尿素、ヒードテシルチオ尿素のようなチオ尿素誘導体との組合せ。

(リ) ステアリン酸第2鉄、ステアリン酸銅のような高級脂肪酸重金属塩とジアルキルジチオカルバン酸亜鉛との組合せ。

(ス) レゾルシンとニトロソ化合物との組合せのようなオキサジン染料を形成するもの。

(ル) 芳香族ジアゾ化合物とカップラーとの組合せ。

(ヲ) ホルマザン化合物と金属塩との組合せ。

本発明においては、各感熱発色層や、消色層を支持体上に結合支持させるために、慣用の種々の結合剤を適宜用いることができ、例えば、ポリビニルアルコール、デンプン及びその誘導体、メトキシセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、

ば、炭酸カルシウム、シリカ、酸化鉛鉄、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化鉛鉄、硫酸バリウム、クレー、タルク、表面処理されたカルシウムやシリカ等の無機系樹脂の他、尿素-ホルマリン樹脂、スチレン/メタクリル酸共重合体、ポリスチレン樹脂等の有機系樹脂を用いることができ、熱可融性物質としては、例えば、高級脂肪酸又はそのエステル、アミドもしくは金属塩の他、各種ワックス類、芳香族カルボン酸とアミンとの縮合物、安息香酸エニルエステル、高級直鎖グリコール、3,4-エボキシ-ヘキサヒドロフタル酸ジアルキル、高級ケトン、その他の熱可融性有機化合物等の50~200℃程度の融点を持つものが挙げられる。

本発明において、支持体の裏面に耐熱紙を付着するために用いられる粘着剤としては、通常、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸又はそれらの共重合体等が使用される。また、耐熱紙としては、通常シリコーン系化合物を塗工又は含浸されたものが用いられる。

ニチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸3元共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、イソブチレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、ポリアクリルアミド、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、カゼイン等の水溶性高分子の他、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、スチレン/ブタジエン共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、ポリブチルメタクリレート、エチレン/酢酸ビニル共重合体、スチレン/ブタジエン/アクリル系共重合体等のラテックス等を用いることができる。

また、本発明においては、各感熱発色層や消色層には、必要に応じ、更に、この種の感熱記録材料に慣用される補助添加成分、例えば、填料、界面活性剤、熱可融性物質(又は溶剤)等を併用することができる。この場合、填料としては、例え

本発明の2色感熱記録型ラベル用耐熱紙を得るには、紙、合成紙、プラスチックフィルム等の支持体の一方の面に発色性染料、顯色剤、消色剤及び粘着剤等を分散又は溶解した液を塗布乾燥し、それを繰り返すことによって得ることができる。塗工された上に更に復層する場合は、下層が上層に混合しないように、溶解性や、層の耐熱性等に十分気を付ける必要がある。また、塗布乾燥後、キャレンダー処理した後に上層を塗工してもよい。高級発色層の染料付着量は、0.3g/m²~1.0g/m²、消色層の消色剤付着量は、1.0g/m²~10g/m²であり、また低温発色層の付着量は、温度を高める為には多い方が好ましいが、消色効果を高める為及びコストを安くする為には少ない方が好ましく、通常、その染料付着量は、0.2g/m²~0.8g/m²が好ましい。染料と顯色剤の比率は1:1~1:5の重量比が好ましい。保護層を設ける場合の付着量は、0.5g/m²~5.0g/m²が好ましい。消色層と低温発色層の間及び又は消色層と高級発色層との間に中間層を設ける場合、付着量は0.5g/m²~

5.0 g/m²が好ましく、後者は1 g/m²~10 g/m²が好ましい。

また、支持体裏面に設けられる接着層は、通常、水性エマルジョンをコーティングするか、ホットメルト法又は塗写法を用いて塗布することができる。

〔効 果〕

本発明の2色感熱記録型ラベル用剥離紙は、前記構成であり、第2感熱発色層の塩基性ロイコ染料と顔色剤との組合せからなる発色系に対し、本発明で用いる消色剤はすぐれた消色効果を示すため、塗膜白色に覆れると共に、低温発色画像の濃度が高く、高温発色画像も褪色のない鮮明な画像を得ることができ、しかも得られる画像は安定性の良好なものである。

〔実施例〕

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。なお、以下において示される部及び%はいずれも重量基準である。

ステアリン酸亜鉛	5部
1,4-ジベンジルオキシナフタレン	20%
ポリビニルアルコール10%水溶液	22.5%
水	112.5%

〔D 液〕

テレフタロイルジビペリジドとイソフタロイルジ(シクロヘキシルメチルアミド)との1:1混合物 (消色剤)	80%
ポリビニルアルコール10%水溶液	80%
水	240%

〔E 液〕

ポリビニルアルコール10%水溶液	20部
シリカ微粒子	0.5部
ステアリン酸亜鉛	0.1部
水	10部

〔F 液〕

ポリ塩化ビニリデンラテックス (固形分50%)	10部
高濃度ポリエチレンワックス分散液 (固形分25%)	40%
水	70%

なお、以上の〔A液〕~〔F液〕の内〔A液〕~

実施例1

〔A₁液〕

3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン	10部
ポリビニルアルコール10%水溶液	10%
水	30%

〔A₂液〕

3-ジブチルアミル-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン	10部
ポリビニルアルコール10%水溶液	10%
水	30%

〔B₁液〕

4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン	30部
ポリビニルアルコール10%水溶液	30%
水	30%

〔B₂液〕

3,3-ジクロロジフェニルチオ尿素	30部
ポリビニルアルコール10%水溶液	30%
水	90%

〔C液〕

シリカ粉末	20部
-------	-----

〔E液〕はサイドグラインダーを用い、又〔F液〕は攪拌機を用いて、均一に分散混合して、各分散液を調製した。

前記〔A液〕~〔F液〕のうち、先ず、〔A₁液〕:〔B₁液〕:〔C液〕を1:1:1の比で混合し、第1発色層(高溫発色層)塗液を作成した。これを、坪量70 g/m²の上質紙に発色性染料付着量が0.5 g/m²になるようにラボコーティングロッドで塗り、乾燥して第1発色層を得た。

次に、前記〔D液〕を乾燥着付量が4 g/m²となるように前記第1発色層上に塗り乾燥して消色用層を得た。

次に、前記〔A₂液〕、〔B₂液〕及び〔C液〕を1:1:1の比で混合し、第2発色層(低温発色層)塗液を作成し、これを前記消色用層上に、発色性染料付着量が0.50 g/m²となるようにラボコーティングロッドで塗布乾燥し、第2発色層を形成した。

次に、前記〔E液〕を、前記第2発色層上に乾燥付着量が4 g/m²となるように塗り乾燥して保護層を形成し、裏面をキャシングダー処理した。

以上のようにして得られた2色感熱記録材料の裏面に粘着剤を塗布し、剥離紙に貼り合わせて、本発明の2色感熱記録型ラベル用剥離紙を作成した。

次に、この2色発色の感熱記録型ラベル用剥離紙を、バーコードプリンターを用いて、0.9mJ/ドットの印加エネルギーで印字して低温発色を行い、次に、2.8mJ/ドットの印加エネルギーで印字し、高温発色を行ったところ、低温発色で鮮明な画像濃度1.0の黒色画像を得、高温発色で鮮明な混色のない朱赤色の画像(画像濃度:1.0)を得た。これらの画像はいずれも室内に放置しても経時劣化なく、安定な画像であった。

また、綿実油、可塑剤を付着してみたが、数日経過後も、画像部及び地肌部には何ら変化がみられなかった。

実施例2

実施例1において、消色剤層と第2発色層との間に、前記〔F液〕を用い、乾燥付着量2.5g/m²の中間層を形成させた以外は実施例1と同様にして2

色発色の感熱記録型ラベル用剥離紙を得た。この剥離紙を、1.0mJ/ドットの印加エネルギーで印字して低温発色を行い、次に3.0mJ/ドットの印加エネルギーで印字して高温発色を行ったところ、低温発色で鮮明な画像濃度1.3の黒色画像を得、高温発色で鮮明な混色のない朱赤色の画像が得られた。この発色の画像は、40℃の恒温槽に2日間放置しても安定であった。

実施例3

実施例1において消色剤層と第2発色層との間に、及び第1発色層と消色剤層との間に、前記〔F液〕を用い、乾燥付着量2.5g/m²の中間層をそれぞれ形成した以外は実施例1と同様にして2色発色の感熱記録型剥離紙を得た。この剥離紙を1.0mJ/ドットの印加エネルギーで印字して低温発色を行い、次に3.0mJ/ドットの印加エネルギーで印字して高温発色を行ったところ、低温発色で鮮明な画像濃度1.3の黒色画像を得、高温発色で鮮明な混色のない朱赤色の画像が得られた。この発色の画像は、40℃の恒温槽に2日間放置しても安定であった。

実施例4～5

実施例1の〔0液〕中の消色剤の代りに、テレフタロイルジビペリジドとN,N'-ビス(ベンゾイルアミノプロピル)ビペラジンの1:1混合物(実施例4)及びテレフタロイルジビペリジドとN,N'-ジシクロヘキシル-N'-フェニルグアニジンの1:1混合物(実施例5)を用いた以外は実施例1と同様にして、2色発色の感熱記録型ラベル用剥離紙を作成した。これら剥離紙を、1.0mJ/ドット(低温発色)及び2.8mJ/ドット(高温発色)の印加エネルギーで印字したところ、いずれも低温発色で鮮明な画像濃度の高い黒色画像を得、高温発色で鮮明な濃度の高い朱赤色の画像が得られた。又、恒温槽(40℃)中に2日間放置した後も、画像の経時劣化はみられなかった。

実施例6

実施例1の〔1液〕中の3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオランの代りに、3-ジエチルアミノ-6,8-ジメチルフルオランを用いた以外は実施例1と同様にして2色発色の感熱記録型剥離紙を

作成した。この剥離紙を、1.0mJ/ドット(低温発色)及び2.8mJ/ドット(高温発色)の印加エネルギーで印字したところ、低温発色で鮮明で高濃度の黒色画像を得、高温発色で鮮明なオレンジ色の画像を得た。この剥離紙を恒温槽(40℃)で2日間放置しても画像の経時劣化はみられなかった。

実施例7

実施例1において、〔A₂液〕中の3-ジブチルアミノ-7-クロロアニリノフルオランに代えて、3-(N-エチル-N-イソアミル)アミノ-7-クロロアニリノフルオランを用いた以外は実施例1と同様にして2色発色の感熱記録型ラベル用剥離紙を作成した。この剥離紙を、1.0mJ/ドット(低温発色)及び2.8mJ/ドット(高温発色)の印加エネルギーで印字したところ、低温発色で鮮明で高濃度の黒色画像を得、高温発色で鮮明な朱赤色の画像を得た。又、恒温槽(40℃)内に2日間放置した後も、画像の経時劣化はみられなかった。

比較例1～3

実施例1において、消色剤として、オクタデシ

昭和60年7月10日

特許庁長官 字賀道郎殿

1. 事件の表示

昭和60年特許願第64894号

2. 発明の名称

2色感熱記録型ラベル用耐熱紙
(補正後: 2色感熱記録型ラベル)

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都大田区中馬込1丁目3番6号

氏名 (674) 株式会社リコー

代表者 浜田 広

4. 代理人 T151

住所 東京都渋谷区代々木1丁目58番10号

第一西ビル11F

氏名 (7450) 弁理士 池浦敏明

電話 (370) 2533

5. 補正命令の日付 自発

6. 補正により増加する発明の数 0

7. 補正の対象

明細書の「発明の名称」「特許請求の範囲」
及び「発明の詳細な説明」の欄

8. 補正の内容

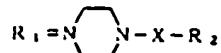
本願明細書中において次の通り補正を行います。

- (1) 本願の発明の名称「2色感熱記録型ラベル用耐熱紙」を、「2色感熱記録型ラベル」に訂正します。
- (2) 特許請求の範囲を別紙の通り訂正します。
- (3) 第3頁第9行、第9頁第6行乃至第7行、第10頁第5行乃至第6行、第54頁第1行、第55頁第8行及び第59頁第3行の「2色感熱記録型ラベル用耐熱紙」を、「2色感熱記録型ラベル」に訂正します。
- (4) 第8頁第14行乃至第15行、第59頁5行乃至6行、第60頁第1行、第61頁第8行、第62頁第12行乃至第13行、第63頁第4行乃至第5行及び第63頁第5行の「感熱記録型ラベル用耐熱紙」を、「感熱記録型ラベル」に訂正します。
- (5) 第60頁第13行乃至第14行及び第61頁末行の「感熱記録型耐熱紙」を、「感熱記録型ラベル」に訂正します。
- (6) 第60頁第2行、第60頁第14行、第61頁第9行、第62頁第1行、第62頁第5行及び第62頁第13行の「耐熱紙」を「ラベル」に訂正します。

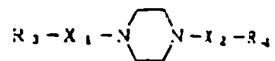
「特許請求の範囲」

(1) 支持体の一方の面にそれぞれ発色熱エネルギーが異なり、かつ異った色調に発色する第1及び第2の感熱発色層を発色熱エネルギーの小さい方が上層となるように重ねて形成し、支持体の他方の面に粘着層を介して耐熱紙を設け、前記2つの感熱発色層のうち少なくとも上層を形成する第2感熱発色層を塩基性ロイコ染料と顔色剤とからなる発色系を用いて構成すると共に、前記第2感熱発色層の発色系に対する消色剤として、(イ)下記一般式(1)、(ロ)又は(ハ)で表わされるビペラジン誘導体、(ロ)下記一般式(4)で表わされる二価カルボン酸のジ置換アミド化合物、及び(ハ)分子中に3個以上のアミド基を有するか又は2個以上のアミド基と1個以上の第3級アミン基を有する化合物の中から選ばれる少なくとも1種を、第2感熱発色層の発色系に消色作用し得る位置に存在させることを持つとする2色感熱記録型ラベル。

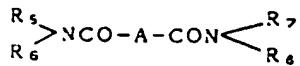
一般式(1):



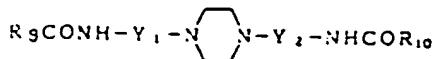
- 構式(I) :



- 構式(II) :



- 構式(IV) :



(前記-構式(I)、(II)、(III)及び(IV)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 及び R_{10} は置換基を有していてもよいアルキル、シクロアルキル、アリール又はアルアルキルであり、 R_5 と R_6 及び R_7 と R_8 の末端は、互いに結合して環状構造をとってもよく、 A は二価の疎防族基又は芳香族基を示し、 X 、 X_1 及び X_2 はカルボニル又はスルホニルであり、 Y_1 及び Y_2 はアルキレンであり、前記ビペラジン環には置換基が結合していてもよい。)」